

# РАСЧЕТ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА МЕМБРАНЫ ИЗ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА

Измерение концентрационного потенциала (КП) — один из основных методов определения чисел переноса различных мембран. Стационарное значение электродвижущей силы в цепи  $\mathcal{E}|p-pc_1|Mб|p-pc_2|\mathcal{E}$ , обозначаемое через  $\Delta\varphi_c$ , выражается формулой

$$\Delta\varphi_c = \frac{RT}{F} \int_{a_1}^{a_2} \frac{\Delta t(a)}{a} da, \quad (1)$$

где  $a_{1,2}$  — активности прилегающих к мембране растворов,  $\Delta t = t^+ - t^-$  — разность чисел переноса катионов и анионов, рассматриваемая как функция активности [1]. В случае, когда числа переноса зависят от концентрации электролита, использование (1) затруднено тем, что в мембране существует градиент концентрации, и неясно, к какой именно концентрации относить измеренное значение  $\Delta t$ . Иными словами, возникает вопрос: как выбрать активность  $a_s$  в формуле

$$\Delta\varphi_c = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \Delta t(a_s), \quad a_1 \leq a_s \leq a_2, \quad (2)$$

чтобы (2) было наиболее близко к (1)?

В литературе предложен ряд вариантов выбора  $a_s$ :

$$a_s = a_1 \quad \text{или} \quad a_s = a_2 \quad [2], \quad (3)$$

$$a_s = a_m = (a_1 + a_2)/2 \quad [2, 5], \quad (4)$$

$$a_s = a_g = \sqrt{a_1 a_2} \quad [6]. \quad (5)$$

Авторы [2, 7] предлагают для определения  $\Delta t(a_2)$  использовать два измерения КП между активностями  $(a_1, a_2)$  и  $(a_2, a_3)$  (обозначим их через  $\Delta\varphi_{1,2}$ ); результаты этих измерений относятся к активностям  $a_1$  и  $a_3$  соответственно, а значение  $\Delta t(a_2)$  получают линейной интерполяцией в  $\Delta t$ ,  $\ln a$ -координатах. Иными словами, в этом методе

$$\frac{RT}{F} \Delta t(a_2) = \frac{\Delta\varphi_1 \ln^2 \frac{a_3}{a_2} + \Delta\varphi_2 \ln^2 \frac{a_2}{a_1}}{\ln \frac{a_3}{a_1} \ln \frac{a_3}{a_2} \ln \frac{a_2}{a_1}}. \quad (6)$$

Однако теоретическое обоснование методов (2)–(6), оценка вносимой ими погрешности и рекомендации по применению этих методов до сих пор отсутствуют. Целью данной работы является восполнение указанного пробела.

Для приближенного вычисления интеграла (1) воспользуемся квадратурной формулой с одним узлом (2). Единственный вес в этой формуле равен единице, чтобы она была точна для случая  $\Delta t = \text{const}$ . Абсциссу квадратурной формулы  $a_s$  следует определить из требования, чтобы формула (2) была точной для любой линейной зависимости  $\Delta t = A_0 + A_1 a$ . Искомая величина равна

$$a_l = (a_2 - a_1) / \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (7)$$

Формула (2) с абсциссой (7) является модификацией формулы прямоугольников для случая, когда весовая функция  $1/a$  выделена явно.

Погрешность каждого из методов (3)–(5), (7) легко оценивается при помощи остаточных членов соответствующих квадратурных формул. Для удобства практического применения этому остаточному члену придан вид поправки к  $\Delta t$ . Так, для вариантов (3)–(5)

$$\Pi(\Delta t) = |\partial \Delta t / \partial a|_{a=a_l} |a_i - a_l|, \quad i=1, 2, m, g, \quad (8)$$

а для варианта (7)

$$\Pi(\Delta t) = 0,5 |\partial^2 \Delta t / \partial a^2|_{a=a_l} |a_l (a_m - a_l)|. \quad (9)$$

Для варианта (6)

$$\Pi(\Delta t) = \left| \frac{\partial \Delta t}{\partial a} \right|_{a=a_2} \left| \frac{(a_2 - a_1) \ln^2 \frac{a_3}{a_2} + (a_3 - a_2) \ln^2 \frac{a_2}{a_1}}{\ln \frac{a_3}{a_1} \ln \frac{a_2}{a_1} \ln \frac{a_3}{a_2}} \right|. \quad (10)$$



**Интерпретация экспериментальных данных [8] о КП мембраны в растворе NaCl при  $T=30^{\circ}\text{C}$**

с, моль/кг $\text{H}_2\text{O}$	$a$ , моль/кг $\text{H}_2\text{O}$	$\Delta\Phi_{\text{эксп}}$ , мВ	$t^+$	$\Pi(t^+)$ $a_s = a_1$	$\Pi(t^+)$ $a_s = a_2$
0,001	0,000969	—	—	$5,3 \cdot 10^{-3}$	—
—	—	34,79	0,982	—	—
0,002	0,00191	—	—	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
—	—	45,85	0,994	—	—
0,005	0,00462	—	—	$4 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
—	—	34,57	0,996	—	—
0,01005	0,00898	—	—	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
—	—	33,80	1,005	—	—
0,02005	0,0171	—	—	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
—	—	42,00	0,979	—	—
0,05006	0,0389	—	—	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
—	—	30,00	0,821	—	—
0,1006	0,0783	—	—	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
—	—	28,00	0,825	—	—
0,2026	0,150	—	—	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
—	—	32,30	0,743	—	—
0,5066	0,345	—	—	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
—	—	22,19	0,636	—	—
1,024	0,673	—	—	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
—	—	20,74	0,542	—	—
2,089	1,40	—	—	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
—	—	32,00	0,442	—	—
5,700	5,42	—	—	—	$6,1 \cdot 10^{-2}$

  

$a_m$	$\Pi(t^+)$ $a_s = a_m$	$a_0$	$\Pi(t^+)$ $a_s = a_0$	$t^+ (6)$	$\Lambda(t^+) (10)$	$a_l$	$\Pi(t^+)$ $a_s = a_l$
—	—	—	—	—	—	—	—
0,00144	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,00136	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,00139	$8,8 \cdot 10^{-5}$
—	—	—	—	0,987	$2,7 \cdot 10^{-2}$	—	—
0,00327	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,00297	$7,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,00307	$6,6 \cdot 10^{-4}$
—	—	—	—	0,995	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	—
0,0068	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,00644	$6,9 \cdot 10^{-5}$	—	—	0,00656	$1,5 \cdot 10^{-4}$
—	—	—	—	1,0006	$1,1 \cdot 10^{-2}$	—	—
0,0130	$5,8 \cdot 10^{-4}$	0,0124	$3,0 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,0126	$8,5 \cdot 10^{-4}$
—	—	—	—	0,994	$2,2 \cdot 10^{-2}$	—	—
0,028	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,0258	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,0265	$3,1 \cdot 10^{-3}$
—	—	—	—	0,894	$1,7 \cdot 10^{-1}$	—	—
0,0586	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,0552	$5,9 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,0563	$8,3 \cdot 10^{-3}$
—	—	—	—	0,823	$4,7 \cdot 10^{-3}$	—	—
0,114	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,108	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,110	$1,8 \cdot 10^{-3}$
—	—	—	—	0,789	$6,9 \cdot 10^{-2}$	—	—
0,248	$8,7 \cdot 10^{-3}$	0,227	$4,8 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,234	$2,1 \cdot 10^{-3}$
—	—	—	—	0,684	$1,2 \cdot 10^{-1}$	—	—
0,509	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,482	$3,8 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,491	$2,7 \cdot 10^{-3}$
—	—	—	—	0,591	$8,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
1,04	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,971	$4,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,993	$2,6 \cdot 10^{-3}$
—	—	—	—	0,507	$4,2 \cdot 10^{-2}$	—	—
3,41	$1,9 \cdot 10^{-2}$	2,75	$1,2 \cdot 10^{-2}$	—	—	2,97	$7,2 \cdot 10^{-2}$
—	—	—	—	—	—	—	—

Таким образом, формулы (3)–(6) есть формулы нулевого порядка, дающие систематическую погрешность даже для линейной зависимости  $\Delta t(a)$ , а формула (7) есть формула первого порядка, дающая систематическую погрешность только для квадратичной зависимости  $\Delta t(a)$  и поэтому более точная.

Сравним результаты этих методов на примере обработки экспериментальных данных работы [8], в которой КП катионообменной мембраны измерялся в растворах NaCl. Так как измерения в [8] выполнялись Ag/AgCl-электродами, то КП, суммируясь с электродной ЭДС, выражается в данном случае формулой:  $\Delta\Phi =$

$$= \frac{2RT}{F} \int_{a_1}^{a_2} t^+(a) \frac{da}{a}, \quad \text{к которой надо применять методы (2)–(7). Производные, входящие в (8)–(10), вычислялись при помощи конечных разностей. Результаты расчета представлены в таблице.}$$

Из этой таблицы видно, что для данной мембраны лучшую точность дает метод среднего геометрического (для него максимальная оценка  $\Pi(t^+) = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ). Если отбросить в таблице последнюю строку (из-за большого скачка концентрации при



последнем измерении КП почти все методы дают большую погрешность при интерпретации этого измерения), то методы среднего геометрического (5) и среднего логарифмического (7) сопоставимы по точности. Апостериорный контроль точности расчета чисел переноса при помощи формул (8)–(10) легко позволит определить метод, обладающий наивысшей точностью в каждом конкретном случае.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ньюмен Д. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.
2. Lakshminarayanaiah L. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 97.
3. Hale D., McCarbey D. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 135.
4. Subrahmanian V., Lakshminarayanaiah L. // J. Sci. Ind. Res. (India). 1962. V. B21. P. 229.
5. Wright M. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 50.
6. Clarke J., Marinsky J., Juda W. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 100.
7. Oda Y., Yawataya T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1956. V. 29. P. 673.
8. Lakshminarayanaiah L., Subrahmanian V. // J. Polymer Sci. 1964. V. A2. P. 4491.

Физико-химический институт  
им. А. В. Богатского  
Академии наук УССР, Киев

Поступила в редакцию  
9.02.90

УДК 541.46.4

© 1991 г.

А. В. Глушков

## ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ: ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

К числу важнейших задач, возникающих при создании и разработке электрохимических генераторов, относится исследование каталитической активности металлов, металлических сплавов [1–6], развитие последовательной электронной теории катализа. Известно, что изменение содержания компонентов в металлическом сплаве может приводить к изменению как каталитической активности, так и электрохимических свойств [1]. Попытки последовательного количественного описания роли электронной структуры металлов, их сплавов в процессах, происходящих, например, на электродах электрохимического генератора, предпринимались в целом ряде работ, в частности в рамках концептуальных моделей с использованием формализма функционала плотности [2, 3]. В этих достаточно эффективных с вычислительной точки зрения моделях описание ведется на языке электронной плотности на поверхности металла, сплава, в результате чего эти модели оказываются нечувствительны к величине и плотности состояний на поверхности Ферми. В [4] рассмотрены процессы на водородном электроде и на примере простейшей реакции  $H=H^++e$  (эта стадия является часто лимитирующей в реакциях гидрирования) с использованием электродинамических представлений выявлены параметры электронной структуры металлов — плотность состояний на поверхности Ферми, обратный импульс Ферми, определяющие каталитическую активность металлов по отношению к искомой реакции. В настоящей работе аналогичная электродинамическая модель предлагается для бинарных металлических сплавов, в частности количественно показано, как зависимость положения уровня Ферми от концентрации компонентов влияет на каталитическую активность сплавов. Применение модели к анализу каталитической активности сплавов Ni-Cu по отношению к вышеупомянутой реакции  $H=H^++e$  показывает, что сплавы с малым содержанием Cu ( $\leq 15\%$ ) являются хорошим катализатором для данной реакции.

Согласно [4], электронную структуру системы в известном приближении можно аппроксимировать набором изотропных  $s$ - $d$ -зон. Статическая диэлектрическая проницаемость при этом представляется в виде:  $\epsilon=1+\epsilon_{ss}+\epsilon_{dd}+\epsilon_{sd}+\epsilon_{ds}$ , где  $\epsilon_{ij}$  — описывает вклад в  $\epsilon$  за счет  $i$ - $j$ -переходов. В приближении свободных электронов  $\epsilon_{ss}$  определяется как:

$$\epsilon_{ss}(k)=2\pi v_s(E_F)k^{-2}\left[1+\frac{4(k_F^s)^2-k^2}{4k_F^s k}\ln\left|\frac{2k_F^s+k}{2k_F^s-k}\right|\right],$$

где  $k=q a_B$ ,  $q$  — волновое число,  $a_B$  — боровский радиус,  $q_F^i=(3\pi^2 z_i/\Omega)^{1/3}$ ,  $z_i$  — число электронов в  $i$ -зоне,  $\Omega$  — объем элементарной ячейки,  $v_i(E_F)=N_i(E_F)a_B^2 e^2$ ,  $N_i(E_F)$  — плотность состояний на поверхности Ферми в  $i$ -зоне. Для вклада  $\epsilon_{dd}$  можно воспользоваться выражением

$$\epsilon_{dd}=2\pi v_d(E_F)k^{-2}|M_{dd}|^2\left[1+\frac{4(k_F^d)^2-k^2}{4k_F^d k}\ln\left|\frac{2k_F^d+k}{2k_F^d-k}\right|\right],$$